

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-212601

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

B22F 1/00
 B22F 9/04
 C22F 1/02
 H01M 4/38
 // C22C 1/00
 C22F 1/00

(21)Application number : 2001-006833

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 15.01.2001

(72)Inventor : SAKAGUCHI YOSHIKI
 YASUDA KIYOTAKA

(54) METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN OCCLUSION ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a hydrogen occlusion alloy which has homogeneous structure and characteristics.

SOLUTION: A nickel-based hydrogen occlusion alloy raw material is melted, and the obtained molten metal is flowed into a mold, and is rapidly cooled. The obtained alloy is pulverized into alloy powder, and the alloy powder is classified. The classified alloy powder is heat-treated at 1,000 to 1,200° C in an inert gas atmosphere. By the classification of the alloy powder, the diffusion of the atoms is limited within a fixed range, and also, by performing the heat treatment at the high temperature, the atoms are actively moved in a limited volume, and, even if a segregation phase is present, the segregation phase is recomposed into a more stable crystal structure. In this way, a homogeneous alloy structure free from segregation phases can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(43)公開日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	C 4 K 0 1 7
	9/04		C 4 K 0 1 8
C 2 2 F 1/02		C 2 2 F 1/02	5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	A
// C 2 2 C 1/00		C 2 2 C 1/00	N

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-6833(P2001-6833)	(71)出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号
(22)出願日	平成13年1月15日(2001.1.15)	(72)発明者	坂口 善樹 広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属 業株式会社電池材料研究所内
		(72)発明者	安田 清隆 広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属 業株式会社電池材料研究所内
		(74)代理人	100086726 弁理士 森 浩之 (外3名)

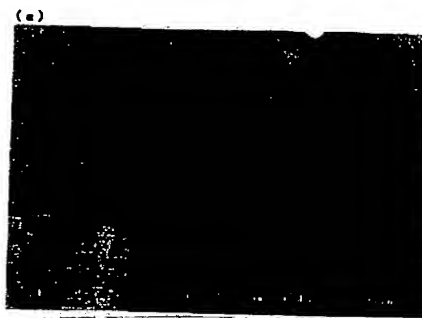
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の種々提案されている水素吸蔵合金では、組織又は特性の均質性が殆ど意識されていない。従来の合金の不均質な特性は耐腐食性の劣化及び寿命の短縮化を招いている。本発明は均質な組織及び特性を有する水素吸蔵合金の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 ニッケル系水素吸蔵合金原料を溶解し、得られた溶湯を鑄型に流し込んで急冷し、得られた合金を粉碎して合金粉末とし、該合金粉末を分級し、分級した合金粉末を不活性ガス雰囲気中、1000～1200℃の温度で熱処理する。合金粉末の分級により、原子拡散を一定範囲内に制限し、かつ熱処理を高温で行うことにより限られた体積内で原子を活発に運動させ、偏析相が存在してもこの偏析相をより安定な結晶構造に円滑に組み替え、これにより偏析相のない均質な合金組織が得られる。



(2)

特開2002-212601

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素吸蔵合金原料を溶解し鑄造して得られた合金を粉碎して合金粉末とし、該合金粉末を分級し、分級した合金粉末を不活性ガス雰囲気中、1000～1200℃の温度で熱処理することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項2】 熱処理温度が1040～1100℃である請求項1に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項3】 合金粉末の分級を500μm以下の粒度で行うようにした請求項1又は2に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項4】 合金粉末の分級を50～300μmの粒度で行うようにした請求項3に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項5】 水素吸蔵合金原料の溶湯を鑄型に流し込んで急冷し、得られた合金を粉碎して合金粉末とするようにした請求項1から4のいずれかに記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵合金の製造方法に関し、より詳細には特性のばらつきが殆どない高出力及び高耐久性の水素吸蔵合金の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在電気自動車に搭載されているMH (Metal Hydride) としては、例えばMmAl_{0.3}Mn_{0.4}Co_{0.75}Ni_{3.55}で、Al、Mn、Co及びNiの合計モル数とMmのモル数の比（以下この比をABxと称する）が5.00であるもの等がある（Mmはミッシュメタル）。又ニッケル-カドミウム蓄電池に代わる高容量アルカリ蓄電池として、水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル-水素蓄電池（二次電池）が注目されている。この水素吸蔵合金は、現在では希土類系金属の混合物であるMmと、Ni、Al、Mn及びCoの5元素の水素吸蔵合金が汎用されている。

【0003】このMm-Ni-Mn-Al-Co合金はLa系合金と比較べて、比較的安価な材料で負極を構成でき、サイクル寿命が長く、過充電時の発生ガスによる内圧上昇が少ない密閉型ニッケル水素蓄電池を得ることができ、電極材料として広く用いられている。現在水素吸蔵合金の製造には鑄型鑄造法が汎用され、鑄造された合金塊（インゴット）はアルゴン等の不活性ガス雰囲気中で熱処理され、熱処理された合金は所定の粒度に粉碎される。この行程を踏む理由は、鑄造時の組織の乱れを熱処理によって均質化するためであり、合金塊のまま熱処理するのは、熱処理時の酸化を極力防ぐためである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこのようにして得られた水素吸蔵合金は、組織及び結晶構造が部

2

位によって異なり、この合金をニッケル系二次電池の電極物質として使用すると特性ばらつきの要因となる。その理由は次の通りである。前述した鑄型鑄造法により得られるインゴットをアルゴン雰囲気中で熱処理した後に所定の粒度に粉碎する従来の標準的な方法では、急冷が効いた部位では組織が均質になるが、徐冷部では均質な組織が得られず、偏析相が残存する。これは徐冷部ではマンガン富化の偏析相が微細な相にならず大きな相として局在しているため、熱処理を行っても均質になるために十分な原子拡散が起こらないからである。

【0005】図3a及び3bは、熱処理後に粉碎を行う従来法により得られた水素吸蔵合金（Mm（La20%）Al_{0.3}Mn_{0.5}Co_{0.3}Ni_{4.20}AB_{5.30}（MmはLa、Ce、Nd、Prの希土類金属の混合物であるミッシュメタル）の粒子を示す1000倍の電子顕微鏡写真で同じ水素吸蔵合金の異なった個所の粒子構造を示し、図4a及び4bは、図3の水素吸蔵合金の表面状態を示す3000倍の電子顕微鏡写真で同じ水素吸蔵合金の異なった個所の表面構造を示している。図3a及び3bから、得られた合金の各粒子（母粒子）には鋭利に尖った部分が存在し、この鋭利部分は表面エネルギーが高く、電解液中では優先的に腐食が進行すると考えられる。それに加え母粒子表面には、粒径が1μm以下の非常に微細で鋭利に尖った部分を有する微細粒子が存在し、この鋭利部が同様にして腐食を加速すると考えられている。

【0006】更に図4a及び4bから合金の母粒子に微細粒子が単に付着していて結合力が弱く該微細粒子が離脱し易くなっていることが分かる。この方法とは別に、鑄型鑄造法による水素吸蔵合金の製造方法として、水素吸蔵合金溶湯を不活性ガス雰囲気中で急冷し、得られる合金を粉碎し、更に粉碎された合金を400℃前後で熱処理する方法が提案されている（特開2000-182613公報）。この方法における熱処理は、分級された合金粉末を単独で又は希土類酸化物等とともに加熱して乾式での表面改質を行うとするものである。

【0007】次に従来の鑄型鑄造法で得られるインゴットの外観を図5の拡大模式図に示す。図6aは図5の柱状晶の熱処理前の組織を示す200倍の電子顕微鏡写真、図6bは図5の柱状晶の熱処理後の組織を示す200倍の電子顕微鏡写真、図7aは図5の等軸晶の熱処理前の組織を示す200倍の電子顕微鏡写真、図7bは図5の等軸晶の熱処理後の組織を示す200倍の電子顕微鏡写真である。特開2000-234133の開示のように、同組成であれば適切な結晶構造、即ち適切なc軸長を有する結晶構造の合金の寿命特性は良好となる。この結晶構造の出来は鑄造された合金の組織によって大きく左右される。例を上げると、図5のインゴット1では、外側の冷却面2から内方に向けてチル状晶3-柱状晶4-等軸晶5の順に対称に配列されている。柱状晶4の組織は図6aに見られるように50μm以下のマンガン濃度が低いマンガン富化

(3)

特開2002-212601

3

相（偏析相）が微細に分布しており、このような組織は最適な熱処理を施すと図6bに示す通り組織が均質化し、結晶構造も様になり、好適で望ましいc軸長を有する結晶構造が得られる。しかし前記等軸晶5の部位では図7aに示す通り、粒度が50~200 μ mの大きくかつマンガン濃度の高いマンガン富化相が分散しており、いかなる熱処理条件（温度及び時間）でもマンガン富化相が消失せず（図7b）、残存する主相の結晶構造においても好適な結晶構造が得られない。そしてこのような組織及び結晶構造を有する合金を各種用途に使用しても微粉化が激しく、又腐食特性が悪く、寿命が長くない。

【0008】このような従来技術の欠点を解消するために、例えば特開平9-147903号公報では、ロール法により水素吸蔵合金の薄膜を作製し熱処理を施して均質な組織を有する合金を製造することが開示されている。ロール法は急冷速度が非常に速いためマンガン富化の偏析相が非常に細かく分散しており、熱処理によって容易に均質化し好適な結晶構造を得ることができる。しかしロール法は生産性が悪くコスト高となるため、量産が可能な20 鑄造法で均質な結晶構造を有する水素吸蔵合金は得られていない。又酸化防止膜を予め形成した水素吸蔵合金に熱処理（1000℃、8時間）を施して合金組織の均質化を図る技術が提案されている（特開平9-143646号公報）。ここでいう均質化とは、熱処理前よりは均質化されているといった意味で、通常の熱処理の域を出るものではなく、少なからず偏析相が残存する不適切な結晶構造が得られ、従って合金組織は厳密な意味では均質でなく、特性のばらつきが生じている。従って本発明は、合金組織及び結晶合金の各部位における特性ばらつきを最小にすることで品質の安定性を向上させ長寿命化を達成できる水素吸蔵合金の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、水素吸蔵合金原料を溶解し鑄造して得られた合金を粉砕して合金粉末とし、該合金粉末を分級し、分級した合金粉末を不活性ガス雰囲気中、1000~1200℃の温度で熱処理することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法である。この水素吸蔵合金、好ましくはニッケル系水素吸蔵合金は二次電池40 として有効に使用できる。

【0010】以下本発明を詳細に説明する。前述した通り、鑄造法による合金製造の分野では、熱処理を最適化することによって均質化を図ることが提案されているが、実際には局部的に少なからず偏析相が残存し、又好適な結晶構造が得られず、偏析相の発生を回避し又は発生した偏析相を除去しようという発想がない。例えば前述の特開2000-182613公報に記載の水素吸蔵合金では、表面改質による改善であって、合金組織及び結晶構造については改善されていない。これに対し、熱処理前の合50

4

金を分級し、換言すると合金粉末の粒径を制御することにより、原子拡散を一定範囲内に制限し、かつ熱処理を高温で行うことにより偏析相が存在してもこの偏析相が消失するという知見が得られ、本発明に至った。又本発明の水素吸蔵合金では、サブミクロン以下の微粉が大粒径の合金と焼結し、更には突起部が消失するため粒子形状も丸みを帯び、腐食特性も著しく向上する。

【0011】本発明における水素吸蔵合金の製造は、鑄型鑄造法を使用し、この鑄造法は、単ロール法やアトマイズ法も含む広い概念である。又対象とする水素吸蔵合金は、鑄型鑄造法等で製造される合金であれば特に限定されないが、ニッケルとミッシュメタルを主成分として含有するニッケル系水素吸蔵合金であることが望ましい。水素吸蔵合金用として使用されるミッシュメタルは、主成分であるLaと微小成分であるCe、Nd及びPr等を含有している。ミッシュメタル以外の含有金属は、例えばミッシュメタル1モルに対して、Al0.25~0.35モル、Mn0.35~0.45モル、Co0.2~0.4モル及びNi4.1~4.4モルである。耐久性を向上させるために、ミッシュメタル以外の金属とミッシュメタルのモル比の割合（ABx）を高くすると、PCT（pressure composition temperature）容量、水素平衡圧等の他特性を損なうことがあるが、Mm主成分であるLa含有率を適正とすると、他特性を損なうことなく、耐久性を向上させる。良好な特性が得られるABxのxの範囲は5.20~5.40であり、より好ましくは5.26~5.40である。

【0012】本発明では、水素吸蔵合金の各原料を溶解し、得られた溶湯を鑄型に流し込んで急冷し、得られた合金を粉砕して合金粉末とする。次いで該合金粉末を分級し、分級した合金粉末を不活性ガス雰囲気中、1000~1200℃の温度で熱処理することにより前述した通り、分級された粉末内での原子拡散の行程を一定範囲内に維持しかつ熱処理温度をより高温で行うことにより、原子拡散を促進して均質な特性が円滑に得られるようにしている。分級は500 μ m以下の粒度例えば5~500 μ mで行うようにすることが好ましく、50~300 μ mとすることがより好ましい。分級後の熱処理は従来の熱処理つまり1000℃以下より高い温度で行い、原子拡散を促進することにより、従来技術では達成し得なかった偏析相の消滅による特性の均質化を行う。従って本発明における熱処理温度の下限は1000℃とする。又上限は1200℃とし、この温度を超える温度で熱処理を行っても1200℃以下の熱処理の場合を超える顕著な効果は得られない。より好ましい熱処理温度は1040~1100℃であり、最も好ましい熱処理温度は1060℃前後である。このようにして得られる水素吸蔵合金は、微粉化残存率、サイクル寿命及び耐腐食性が優れている。従って本発明方法により得られた水素吸蔵合金は電気自動車用等の種々の用途に使用されるが、特にニッケル-水素蓄電池（二次電池）の負極用として有効に使用され、均質な特性を有するため、サイク

(4)

特開2002-212601

5

ル寿命が長く、過充電時の発生ガスによる内圧上昇が少ない密閉型ニッケル水素蓄電池を得ることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に係わる水素吸蔵合金の製造に関する実施例及び比較例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお本実施例及び比較例で各技術用語は次の意味で使用される。

<平衡圧> PCT曲線において、水素吸蔵量(H/M)が0.5となる(金属1原子に対して吸蔵される水素原子が0.5となる)点の水素圧。

【0014】<微粉化残存率> MH粉末を各実施例で示した粒度で分級し平均粒径(D_{50})が約45 μm (実施例1)、約45 μm (実施例2)及び約15 μm (実施例3)となるように調整し、この粉末をPCH装置にて水素脱着を10回繰り返した後、回収して再び平均粒径(D_{50})を測定し、両平均粒径(D_{50})を使用して次式から算出される値。

(微粉化残存率) = D_{50} (10サイクル後) / D_{50} (10サイクル前) $\times 100$

<腐食耐性> 前記平均粒径のMH粉末にPCT装置を使用して水素を吸蔵させた後、31重量%のKOH溶液中に浸漬させ、80℃で4時間放置して腐食させた。その後、KOH溶液及び腐食析出物を塩酸にて溶解し、ICP分析を行って、La、Ce、Al、Mn、Ni及びCoを定量することにより腐食を評価した。この値が小さいほど長寿命である。各実施例では、比較例の腐食耐性を10とし相対値で示した。

【0015】実施例1~3

Mm (La20%) Al_{0.3} Mn_{0.5} Co_{0.3} Ni_{4.20} AB_{5.30} (MmはLa、Ce、Nd、Prの希土類金属の混合物であるミッシュメタル)の組成の水素吸蔵合金が得られるように、各原料を秤量及び混合し、その混合物をルツボに入れて高周波溶解炉に固定し、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrまで減圧にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解し、水冷式銅鑄型に流し込み、1350℃(鋳湯温度1250℃)で鑄造を行い合金を得た。このようにして製造した計3個の合金を、それぞれ等軸晶部、柱状晶部を切り出

6

して粉碎し、粒度が53~500 μm の粉末(実施例1)、粒度が20~53 μm の粉末(実施例2)及び粒度が20 μm 未満の粉末(実施例3)を調製した。次いで各粉末をアルゴン雰囲気中、1060℃で3時間熱処理を行った。得られた粉末のa軸、c軸及び格子体積は表1に示す通りであった。

【0016】更に各粉末の平衡圧(MPa)、微粉化残存率(%)及び腐食耐性(相対値)を前述の通り測定した(実施例3の微粉化残存率及び腐食耐性を除く)。その

10 結果を表1に示した。図1a及び1bは、熱処理後の実施例2の粒子を示す1000倍の電子顕微鏡写真で同じ水素吸蔵合金の異なった個所の粒子構造を示し、図2a及び2bは、図1の水素吸蔵合金の表面状態を示す3000倍の電子顕微鏡写真で同じ水素吸蔵合金の異なった個所の表面構造を示している。図1及び図2を図3及び図4と比較して分かるように、実施例2の熱処理後の水素吸蔵合金では微細粒子が母粒子に強固に付着し(焼結され)、かつ母粒子及び母粒子に焼結した微細粒子とも全体的に丸みを帯び、角張った部位が少なかった。これらは実施例2の水素吸蔵合金の表面エネルギーが小さいことを示し、表面エネルギーが小さい程、電解液中での腐食が抑制できる。

【0017】比較例1

実施例と同じ鑄造法により合金を調製した。この合金を1060℃で3時間熱処理を行った後、粒度が20~53 μm となるように粉碎して粉末とした。得られた粉末のa軸、c軸及び格子体積は表1に示す通りであった。更に各粉末の平衡圧、微粉化残存率及び腐食耐性を前述の通り測定した。その結果を表1に示した。

【0018】比較例2

30 実施例2の粉碎後の熱処理温度を900℃としたこと以外は実施例2と同様にして粉末を調製した。得られた粉末のa軸、c軸及び格子体積は表1に示す通りであった。更に各粉末の平衡圧、微粉化残存率及び腐食耐性を前述の通り測定した。その結果を表1に示した。

【0019】

【表1】

(5)

特開2002-212601

7

8

		a 軸 (Å)	c 軸 (Å)	格子体積 (Å ³)	平衡圧 (MPa)	微粉化残存 率 (%)	腐食 特性
実施 例 1	等軸晶部	5.007	4.059	88.12	0.070	95	75
	柱状晶部	5.008	4.069	88.26	0.075	97	70
実施 例 2	等軸晶部	5.001	4.063	88.01	0.120	97	65
	柱状晶部	5.003	4.069	88.20	0.110	99	60
実施 例 3	等軸晶部	4.995	4.069	87.91	0.200	100	50
	柱状晶部	4.991	4.072	87.86	0.240	100	45
比較 例 1	等軸晶部	5.010	4.055	88.17	0.070	85	100
	柱状晶部	5.007	4.067	88.32	0.075	93	80
比較 例 2	等軸晶部	5.015	4.052	88.25	0.060	80	130
	柱状晶部	5.013	4.054	88.23	0.060	85	120

【0020】表1から、比較例1及び比較例2と比較して各実施例では粒度が細かい程a軸が縮み、c軸が伸びて格子体積が小さくなる傾向があった。これは粒度が細かい程粒子内の原子拡散が活発化し、望ましいc軸長を有する均質な結晶構造を形成することを示唆している。つまり実施例の組成では、a軸は5.008Å以下、c軸が4.058Å以下の結晶構造の場合、良好でばらつきのない寿命特性が得られる。この結晶構造の形成は他特性にも反映されて、平衡圧の上昇、微粉化残存率の向上及び腐食耐性の抑制として現れ、これらは望ましいc軸長を有する結晶構造の特性と合致している。比較例の場合は、柱状晶は上記条件を満たすが等軸晶は満たさず、微粉化残存率や腐食耐性が好適でなくなり、かつ特性ばらつきの原因となる。

【0021】

【発明の効果】本発明は、水素吸蔵合金原料を溶解し鑄造して得られた合金を粉砕して合金粉末とし、該合金粉末を分級し、分級した合金粉末を不活性ガス雰囲気中、1000～1200℃の温度で熱処理することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法（請求項1）である。本発明方法では、合金粉末を分級して原子拡散における原子の行程を限定することにより無制限な拡散を抑止し、かつ熱処理温度を高くすることにより前記範囲内での原子拡散を促進して、好適な結晶構造の水素吸蔵合金が得られる。熱処理は1000～1200℃の温度で行い、より好ましくは1040～1100℃で熱処理を行う（請求項2）。合金粉末の分級は500μm以下の粒度で行うことが好ましく（請求項3）、50～300μmの粒度で行うと（請求項4）原子拡

散の行程が更に限定されて特性の均質化が達成できるため、より好ましい。本発明の分級前の水素吸蔵合金粉末は、水素吸蔵合金原料の溶湯を鑄型に流し込んで急冷し、得られた合金を粉砕して鑄型鑄造法により製造することが望ましい（請求項5）。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1a及び1bは、熱処理後の実施例2の粒子を示す1000倍の電子顕微鏡写真で同じ水素吸蔵合金の異なった個所の粒子構造を示している。

【図2】図2a及び2bは、図1の水素吸蔵合金の表面状態を示す3000倍の電子顕微鏡写真で同じ水素吸蔵合金の異なった個所の表面構造を示している。

【図3】図3a及び3bは、熱処理後に粉砕を行う従来法により得られた水素吸蔵合金の粒子を示す1000倍の電子顕微鏡写真で同じ水素吸蔵合金の異なった個所の粒子構造を示している。

【図4】図4a及び4bは、図3の水素吸蔵合金の表面状態を示す3000倍の電子顕微鏡写真で同じ水素吸蔵合金の異なった個所の表面構造を示している。

【図5】従来の鑄型鑄造法で得られるインゴットの外観を示す拡大模式図。

【図6】図6aは図5の柱状晶の熱処理前の組織を示す200倍の電子顕微鏡写真、図6bは図5の柱状晶の熱処理後の組織を示す200倍の電子顕微鏡写真。

【図7】図7aは図5の等軸晶の熱処理前の組織を示す200倍の電子顕微鏡写真、図7bは図5の等軸晶の熱処理後の組織を示す200倍の電子顕微鏡写真。

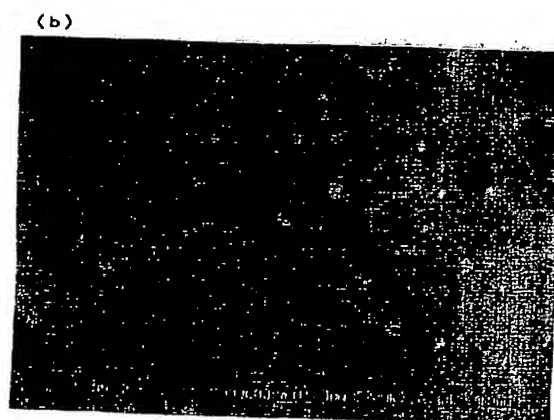
(6)

特開2002-212601

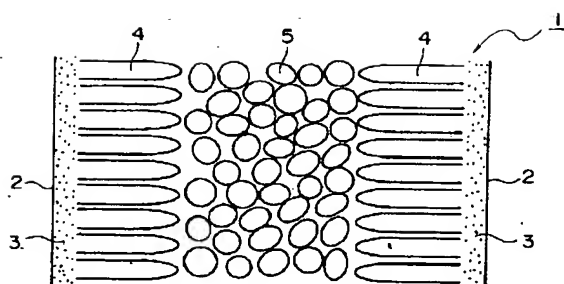
【図1】



【図2】



【図5】

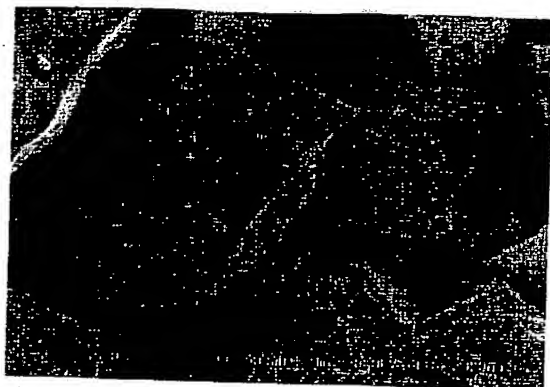


【図3】

(a)

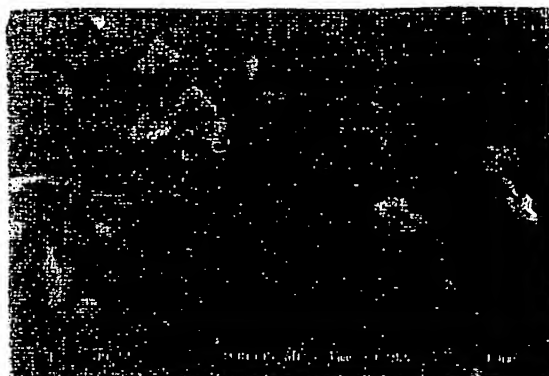


(b)

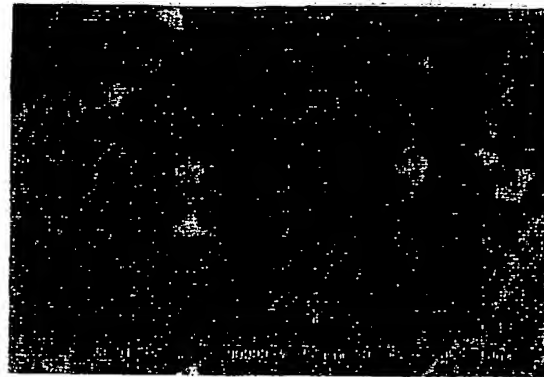


【図4】

(a)



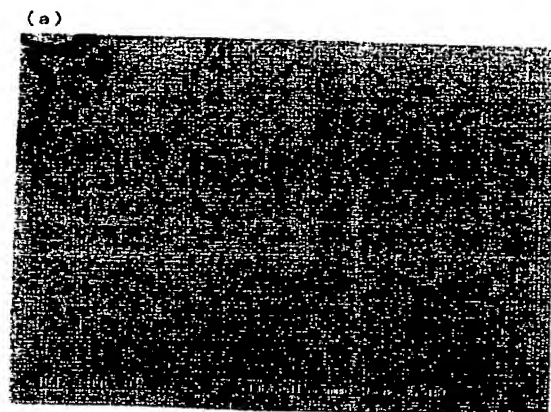
(b)



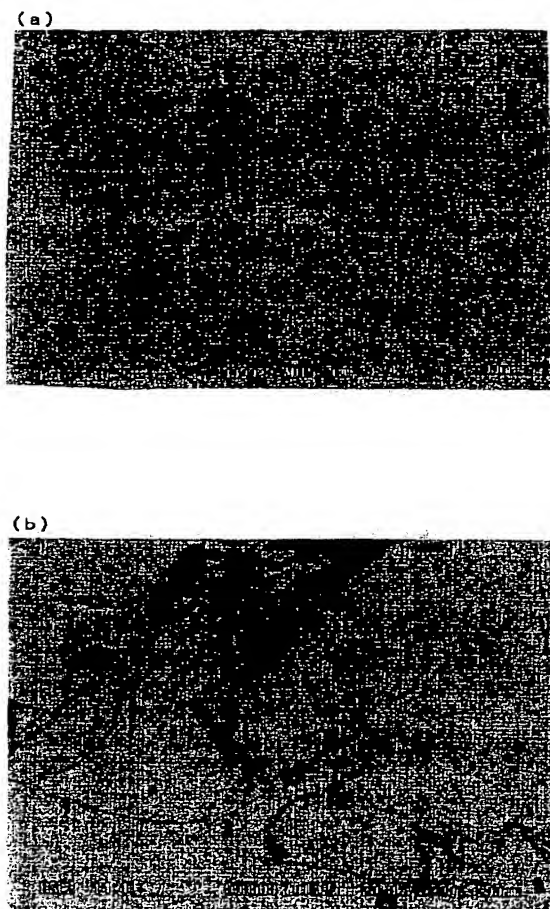
(8)

特開2002-212601

【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C 2 2 F 1/00

識別記号

6 2 1
6 4 1
6 8 1
6 8 2
6 8 7
6 9 1

F I

C 2 2 F 1/00

ターマコード (参考)

6 2 1
6 4 1 Z
6 8 1
6 8 2
6 8 7
6 9 1 B

F ターム(参考) 4K017 AA04 BA03 BB01 BB07 BB12
DA09 EA03
4K018 AA01 AA08 BA04 BB04 BC01
BD07 KA38
5H050 AA03 AA07 BA14 CA03 CB16.
CB17 FA17 GA02 GA05 GA27
HA05 HA14